

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-259494

(43)Date of publication of application : 08.10.1993

(51)Int.Cl. H01L 31/04  
H01L 21/268

(21)Application number : 04-055784

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 16.03.1992

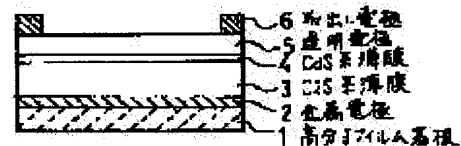
(72)Inventor : HAMA TOSHIO

## (54) MANUFACTURE OF FLEXIBLE SOLAR CELL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To re-crystallize a chalcopyrite group compound film without damaging a polymer film substrate by irradiating the substrate with laser light kept at a temperature below zero while being scanned at the same time.

**CONSTITUTION:** When a semiconductor film 3 which consists of a chalcopyrite group compound and serves as an optical active layer is formed on a polymer film substrate 1 provided with an electrode layer 2 on its surface, the film 3 is formed on the electrode by plating method using electrolyte solution containing constituting elements of a ternary system chalcopyrite group compound. Then a process of laser annealing is performed, in which the substrate is kept between -100° C and 0° C with liquid nitrogen cooling medium. If a chalcopyrite group compound is expressed in such chemical equation as CuXY, maximum effectiveness is obtained when X is In or Ga and Y is S or Se.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-259494

(43)公開日 平成 5 年(1993)10月 8 日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 31/04  
21/268

Z 8617-4M  
7376-4M

H 0 1 L 31/ 04

E

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平4-55784

(22)出願日 平成 4 年(1992) 3 月16日

(71)出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号

(72)発明者 ▲はま▼ 敏夫

神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号

富士電機株式会社内

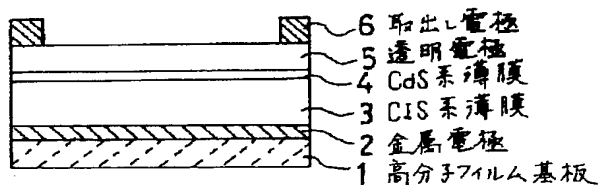
(74)代理人 弁理士 山口 巖

(54)【発明の名称】 フレキシブル型太陽電池の製造方法

(57)【要約】

【目的】カルコパイライト系化合物薄膜を高分子フィルムの電極層上に形成してa-Si薄膜を用いたものより変換効率の高いフレキシブル型太陽電池を得る。

【構成】めっき法で表面に電極層を備えた高分子フィルム基板上に形成したカルコパイライト系化合物のCuInSe<sub>2</sub>などの結晶性を、基板を零下の温度に保持してレーザーアニールすることにより改善するので、高分子フィルムが損傷することがない。



## 【 特許請求の範囲】

【 請求項1 】 表面に電極層を備えたフィルム基板上に光活性層となるカルコパイライト系化合物からなる半導体薄膜を形成する際に、三元系カルコパイライト系化合物の構成元素を含んだ電解質溶液を用いてめっき法により前記化合物の薄膜を電極上に形成する工程と、基板を $-100^{\circ}\text{C}$ ～ $0^{\circ}\text{C}$ に保持してその薄膜にレーザ光を照射する工程とを含むことを特徴とするフレキシブル型太陽電池の製造方法。

【 請求項2 】 カルコパイライト系化合物を $\text{CuX Y}_2$ なる化学式で表したとき、XがInあるいはGa、YがSあるいはSeである請求項1記載のフレキシブル型太陽電池の製造方法。

【 請求項3 】 基板がポリイミドフィルム、ポリふつ化エチレンフィルムあるいは四ふつ化エチレン、六ふつ化プロピレン共重合フィルムのいずれかである請求項1あるいは2記載のフレキシブル型太陽電池の製造方法。

【 請求項4 】 基板を $0^{\circ}\text{C}$ 以上の温度に保持するための冷媒として液体窒素を用いる請求項1、2あるいは3記載のフレキシブル型太陽電池の製造方法。

## 【 発明の詳細な説明】

## 【 0001 】

【 産業上の利用分野】 本発明は、 $\text{CuInSe}_2$ のようなカルコパイライト型構造をもつ三元系化合物からなる半導体薄膜をフィルム基板上に形成したフレキシブル型太陽電池の製造方法に関する。

## 【 0002 】

【 従来の技術】 薄膜太陽電池としては、従来活性層に非晶質シリコン（以下a-Siと記す）薄膜を用いたa-Si太陽電池、あるいはCdTe、 $\text{CuInSe}_2$ などの薄膜を用いた化合物半導体太陽電池が知られている。これらのa-Siセル、CdTeセルあるいはCISセルでは基板としてガラス板が用いられることが多い。しかし、モジュール寸法が大きくなると、ガラス基板太陽電池では重量が大きくなり、持運びに不便である。そこで、可搬型モジュールとして、a-Siセルでは基板に耐熱性高分子フィルムを用いたフレキシブル型太陽電池が開発されている。

## 【 0003 】

【 発明が解決しようとする課題】 しかし、高分子フィルムを基板に用いた場合、ガラス基板を用いた場合に比して変換効率が低く、a-Siを用いたフレキシブル型太陽電池は、ガラス基板のときに12%であった変換効率が10%以下より得られず、実用に供されるレベルに達しない。そこで、ガラス基板太陽電池では18%以上の高変換効率が期待されるカルコパイライト系化合物の $\text{CuInSe}_2$ 、 $\text{CuInS}_2$ 、 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ などを活性層として用いたCIS系太陽電池をフレキシブル型にすることが考えられる。しかし、CIS系太陽電池の製造過程では、どのような方法でCIS系膜を形成するときにも $400\sim 600^{\circ}\text{C}$ の加熱が結晶性の良い膜を得るために必要で

ある。例えば、 $\text{CuInSe}_2$ 薄膜の成膜の際、Cu、InおよびSe蒸発源を用いる同時蒸着法では $500^{\circ}\text{C}$ 前後の基板温度を必要とし、セレン化法ではCu層とIn層を積層したのちに $\text{H}_2\text{Se}$ あるいはSe蒸気雰囲気中で $400^{\circ}\text{C}$ に加熱する。めっき法ではめっき電極温度 $120^{\circ}\text{C}$ ～ $200^{\circ}\text{C}$ で膜形成できるが結晶性が低いため、そのあと結晶性の改善のために約 $500^{\circ}\text{C}$ の加熱を行わなければならない。従って、プラズマCVD法で成膜されるa-Si膜を用いる従来のフレキシブル型太陽電池では、耐熱温度が $260^{\circ}\text{C}$ のポリイミド樹脂系高分子フィルムの適用が可能であるのに対し、CIS系フレキシブル型太陽電池ではポリイミド系高分子フィルムの特性が劣化するためその適用は困難であった。

【 0004 】 本発明の目的は、この困難を克服し、高分子フィルム基板上に形成した化合物半導体薄膜を活性層とするフレキシブル型太陽電池の製造方法を提供することにある。

## 【 0005 】

【 課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するために、本発明のフレキシブル型太陽電池の製造方法は、表面に電極層を備えたフィルム基板上に光活性層となるカルコパイライト系化合物からなる半導体薄膜を形成する際に、カルコパイライト系化合物の構成元素を含んだ電解質溶液を用いてめっき法により前記化合物の薄膜を電極上に形成する工程と、基板を $-100^{\circ}\text{C}$ ～ $0^{\circ}\text{C}$ の温度に保持してその薄膜にレーザ光を照射する工程とを含むものとする。そして、カルコパイライト系化合物を $\text{CuX Y}_2$ なる化学式で表したときに、XがInあるいはGa、YがSあるいはSeであることが有効である。また基板がポリイミドフィルム、ポリ四ふつ化エチレンフィルムあるいは四ふつ化エチレン・六ふつ化プロピレン共重合フィルムのいずれかである高分子フィルムであることが有効である。さらに基板を $0^{\circ}\text{C}$ 以下の温度に保持するための冷媒として液体窒素を用いることが有効である。

## 【 0006 】

【 作用】 めっき法でのカルコパイライト系化合物の膜の成膜温度は $200^{\circ}\text{C}$ 以下である。レーザアニールでは、光は化合物薄膜の $0.5\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 以内の厚さの表面層で吸収され、熱発生による熔融、再結晶が $10^{-6}\sim 10^{-9}$ 秒でおき、結晶性の改善が行われる。以上の過程は特開平3-116937号公報で公知であるが、そのときに基板を $-100^{\circ}\text{C}$ ～ $0^{\circ}\text{C}$ で冷却しているため、高分子フィルム基板にレーザアニールで生じた熱前線が及んでもフィルムの損傷、劣化は回避できる。

## 【 0007 】

【 実施例】 図1は本発明の一実施例のフレキシブル型太陽電池の断面を示す。図において、約 $0.5\text{mm}\sim 1\text{mm}$ 厚さのポリイミドフィルムもしくはポリ四ふつ化エチレンフィルムあるいは四ふつ化エチレン・六ふつ化プロピレン共重合フィルムなどのふつ素系フィルムからなる耐熱性

150℃以上の高分子フィルム基板1上にスパッタリング法でMo、Pt、Au等の金属電極2を成膜温度200℃以下で形成する。その上のCIS系薄膜は電解めっき法によりめっき電極温度120℃～200℃で膜形成されるが、結晶性は低い。本発明によるめっき法膜の結晶性改質法としては、レーザアニールを行った。レーザは波長1.06μmのNd:YAGレーザを用い、出力10W、径10μmのレーザビームを特開平3-116937号公報に記載されているようにCIS系膜表面を走査しつつ照射した。このとき、高分子フィルム/Mo/CIS積層膜は液体窒素等の冷媒により-100℃～0℃に保持した。このように冷却するとき、レーザアニールを行っても高分子フィルム基板1の熔融、損傷等は見受けられず、X線回折から良好なカルコパイライト構造が得られることが確認した。このようにして得られたCIS系薄膜3上に溶液成長法により成長温度40℃～80℃で厚さ0.02μm～0.05μmのCdS薄膜またはCdZnS薄膜4を形成し、ついでスパッタリング法によりITO、ZnOなどの透明導電膜からなる透明電極5を温度150℃～200℃で厚さ1μm～2μm形成し、最後にAl、Ti等の金属薄膜から取出し電極6をパターンニングしてフレキシブル型CIS系薄膜セルを作製した。試作したフレキシブル型CIS系セルの特性は、AM

1.5(100mW/cm<sup>2</sup>)光のもとで、V<sub>oc</sub>=0.502、J<sub>sc</sub>=33.6mA/cm<sup>2</sup>、FF=0.61および変換効率10.3%を得た。

【0008】

【発明の効果】ポリイミドフィルム等の高分子フィルムを基板上に形成した電極上に、めっき法にてカルコパイライト系化合物の薄膜を形成し、これを-100℃～0℃の零下温度に保持しつつレーザ光を表面を走査しつつ照射することにより、高分子フィルム基板に損傷を与えずにカルコパイライト系化合物薄膜の再結晶化を行うことができ、これにより特性良好なフレキシブル型太陽電池の製造が可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例のフレキシブル型太陽電池の断面図

【符号の説明】

- 1 高分子フィルム基板
- 2 金属電極
- 3 CIS系薄膜
- 4 CdS系薄膜
- 5 透明電極
- 6 取出し電極

【図1】

